

⑫ Int. Cl.¹

C 03 C 3 30
3.04
13.00

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

6674-4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月14日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ アルミノ珪酸塩ガラス

⑮ 発明者 長谷川泰

茨城県新治郡桜村大字金田1834

-1

⑯ 特 願 昭54-129129

⑰ 出 願 昭54(1979)10月5日

⑱ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

1. 発明の名称 アルミノ珪酸塩ガラス

2. 特許請求の範囲

1. SiO_2 45～65 モル%, Al_2O_3 5～20 モル%,
アルカリ土類金属化合物 0～45 モル% を基本
組成とする一般式、 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (た
だし、R は Ca、Mg 等のアルカリ土類金属を
表わす) 系ガラスにおいて、 $\text{RO} : (\text{Al}_2\text{O}_3 +$
 $\text{SiO}_2)$ のモル比が 0.5 : 10 : 70、RO が 25 以上
CaO と MgO とからなり、CaO : MgO のモル比
が 1 : 1 ～ 1 : 20、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比が
5 : 50 ～ 20 : 50 であることを特徴とするア
ルミノ珪酸塩ガラス。

2. SiO_2 の一部を ZnO 又は TiO_2 若しくはその
混合物で置換した特許請求の範囲第1項記載
のアルミノ珪酸塩ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミノ珪酸塩ガラスの改良に関する。

アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性であり、また
耐水、耐風化性が優れ、鋼膨張率も小さい等の特

性を持っているので、配管管、ガラス繊維強化材
に使用されている。

従来実用化されているアルミノ珪酸塩ガラス、
即ち、一般式 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ただし、R は Ca、
Mg、等のアルカリ土類金属を表わす) で表わされ
るアルミノ珪酸塩ガラスの代表的なものとしては、
例えばアメリカの OGP 社が開発した通称 S ガラス
と呼ばれる特殊ガラス繊維強化材、Corning 社の配
管ガラス (* 1720)、さらに通称 E ガラスと
呼ばれる繊維用ガラスが知られている。S ガラス
は $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の組成のもので、アルカリ
土類金属として MgO を単独使用し、その溶解温度
は 1700℃ と高く、その製造が困難である欠点があ
る。配管ガラス * 1720 および E ガラスは $\text{CaO}-$
 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ の組成のもので、その
代表組成は、(C.R.C. Hand book of Material
Science, 1975, p 323～328) (モル%で示す)

(2)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Sum
100% 100%	62.7	10.6	4.8	0.01	11.3	9.3		100.0
5 100%	58.1	9.2	6.1	0.01	16.1			100.0
5 100%	55.1	8.3	9.0	0.0	19.3			100.0

本実験は従来のアルミノ硅酸塩ガラスの欠点及び問題点を解決すべくなされたもので、第1の目的は、初めて公野等となる B_2O_3 を使用することなくして、点融温度が 1400°C ～ 1670°C の低成膜のアルミノ硅酸塩ガラスを調製するにある。第2の

目的は男書體で、ガラス板厚程度ならびに配厚と変形程度の低アルミノ透過率ガラスを提供するにある、以上の目的はその趣意が容易で、公知度がなく、しかも在籍で与えられるアルミノ透過率ガラスを提供するにある。

本実験書はガラス焼成爐の決定一強度特性に見
てはガラス研究の影響について解説するため、
DIN 52328 (強度試験の決定)、DIN 52326 (軟
化温度の決定)の決定により与られた母数につ
いて解説した。

(4)

ガラスの熱膨張係数はガラス組成の関数（ 10^2 エアス以下）、溶解性係数（ 10^{-4} エアス）にはほぼ定数と見做すことができ、熱膨張（溶解性係数）の温度変化はほとんどなく、片面的に使用（溶解性係数）に於ける温度依存性から、ガラス組成における特性を把握することが可能である。この目安は溶解性係数や溶解性係数の値と、自身の溶解性である。溶解性係数と溶解性係数の値の小さいガラスは作業者健康問題の少ないガラスである。

$\text{RO} = \text{Al}_2\text{O}_3, -\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいて、 RO の CaO 又は MgO と、 CaO と MgO の含有比率を変化させた化合物を用いたガラスについて、平均組成係数より、軟化温度、膨張係数、屈折率などを決定した結果、表 1 の通りである。図 1 に示したガラスの組成例は、 RO 系を $\text{Al}_2\text{O}_3, 10$

せんも、 SiO_2 50 せんもで、 $\text{CaO} : \text{MgO}$ のせん比
を 10 : 0 , 7 : 1 , 3 : 1 , 1 : 1 , 1 : 3 ,
: 7 , 0 : 10 とした。

取 / 均が不すように、平均分子量係数 α は MGO の増量に伴い急激に減少するが、転移点 T_g と膨張係数形状係数 α_d は CaO 又は MGO の比の三分に等し、 CaO と MGO が混合している割合が低い値を示す。そして CaO/MGO が 3 : 1 ~ 1 : 3 の割合、 T_g 、 α_d はほぼ一定となり、 CaO 、 MGO の割合に等し、 T_g で $20 \sim 24^\circ\text{C}$ 、 α_d で $15 \sim 21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ となっている。また、 T_g 、 α_d の低下現象と共に、ガラス形成域の近接割合から CaO と MGO とを同時に混合して作ったガラスが CaO 、 MGO 単独を混合して作ったガラスより低減しめいことが分つた。

また、CaOとH₂Oの配合比率による影響、SiO₂の低下効果はH₂Oが20～40セルモ、Al₂O₃が5～10セルモ、SiO₂が45～48セルモの範囲で顕著された。このCaOとH₂Oの配合比率は、ガラス組成に より効果のある配合セルモ位の範囲が変化する。

RO : (Al₂O₃ + SiO₂) p.p.s : ss ~ so : 70

(4)

10. 20セルもの集合である。

ともなり、すなわち(0.21~0.43):1となり、
 20の量がこれより多くなると、塩酸を主成
 分となりガラス化が困難となり、20の量がこれ
 より少くなると、易に溶解となり、その溶解生
 ずる気泡のため、可塑性ガラスが得難く、また易
 に溶解では所望の硬さによる強度が得難くなる。
 $Al_2O_3 : SiO_2$ が 9:11 ~ 16:16 である
 ことがよい、 Al_2O_3 がこれより少くなると、所
 得し易くなり、安定性のあるガラスが得難く、こ
 れより多くなると、溶解速度が上昇し、また融
 解し易くなり安定性のあるガラスが得られない。

以上のように、 K 、 K' 、 K'' によると、安定組成の範囲のアルミノ硫酸塩ガラスにおいて、 $3\text{Li}_2\text{O}$ 、 ZnO 、 TiO_2 などの硫酸塩系結晶（融媒）を添加することなくして、 CaO と MgO の硫酸塩系の化合物を添加することによって、融媒酸化し得られる優れた特性を有するものである。ただし、更に耐熱酸化を加大するこの K 、硫酸塩系結晶を添加することは必要がない。

CaO, MgO の一分子を ZnO で置換した組合の比.

{ 7 }

CaO	MgO	ZnO	25°C	50°C	100°C	Free
(セル%)						
13.3	26.7	—	762	793	814	
11.7	23.3	3	768	772	772	
10	20	10	736	769	769	

同様に、 SiO_2 のノボを TiO_2 (1.23 eV) として整理した場合、 TiO_2 が TiO で、 SiO_2 が SiO で低下し、 SiO が $0.42 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ で増加して、しかし各値の TiO_2 の添加は、熱化学平衡の低下、及び失速を生じ易くなるので避けるべきである。

8951

RO - Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスにおいて、RO 40
セル%, Al_2O_3 10セル%, SiO_2 50セル%の組成
とし、CaO とKRの複合セル比を調べて見附とした。

ガラス 100 9 に相当する充分割合して反応を
 Al_2U_3 99.5 重量部の 100 部の混合物に添加し、可容
 媒に溶解し、1450 ~ 1550 °C で 2 ~ 3 時間加熱し
 た。融液が均質化した後、混合物から析出し、同

(8)

各明を焼酎製レンガ上に流し出して殆ど陶化させ

これを20より30℃の低い温度まで加熱して水を除去した。 $\text{CaO} : \text{HgO}$ が1:1、 $\text{CaO} : \text{HgO}$ が3:1、 $\text{CaO} : \text{HgO}$ が1:3の割合における α 、 β 、 γ の相はすべて同じであつた。

CaO	MgO	tg. °C	td. °C	α $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
3	1	762	793	7.1
1	1	763	797	6.6
1	3	763	800	5.7

であつた、 Hg 、 Cd 、 α の測定は前記の方法で行つた。 CaO 、 H_2O の組成の何れをも使用した割合を比較して、平均して、 Hg で20%、 Cd で10%以下している。

従つて、 CaO 、 MgO の単独使用の場合に、 1500°C で2時間加熱する必要があると認められる。

4. 付録の解説を要す。

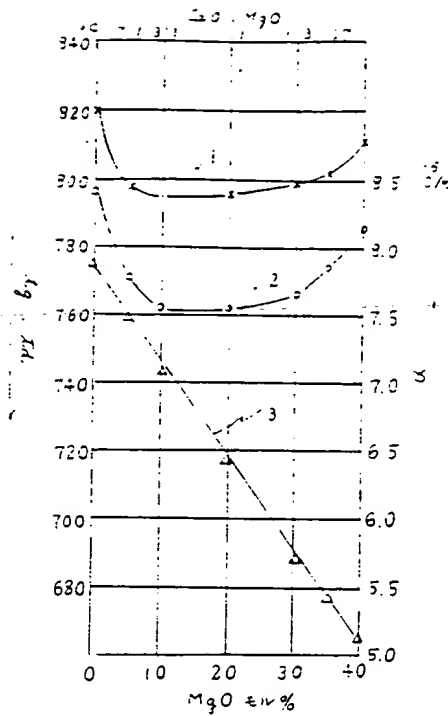
図面は $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系ガラスにおける RO
に対する CaO 、 MgO の溶解、割合の相関による。

(9)

ed. α の變化する關係式である、

時 評 出 版 人 科學技術出版社編輯部

(10)



特許庁長官 田 中 義 博

1. 発明の名称

特許庁長官 田 中 義 博

2. 発明の名称

アルミノ珪酸塩ガラス

3. 発明をする者

特許庁長官 田 中 義 博

住所 茨城県新治郡新治町木下1丁目1番

氏名 田中義博 特許庁長官 田 中 義 博

田 中 義 博

4. 発明の目的 自発発明

5. 発明により増加する発明の数 なし

6. 発明の概要

本発明の発明の目的、発明の発明の発明の発明

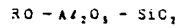
発明の発明の発明の発明の発明

7. 発明の内容

別紙のとおり

(1) 特許請求の範囲を次の通り訂正する。

1. SiO_2 45～55モル％、 Al_2O_3 1～20モル％、アルカリ土類金属化合物 20～45モル％を基本組成とする一般式



(ただし、RはCa、Mg等のアルカリ土類金属を表わす)系ガラスにおいて、RO： $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ のモル比が45：55～20：70、ROがCaOとMgOとからなり、CaO：MgOのモル比がアルカリ土類金属化合物を示す1：1～1：2であることを特徴とするアルミノ珪酸塩ガラス。)

2. SiO_2 の一を ZnO 又は TiO_2 、若しくはその混合物で置換した特許請求の範囲第1項記載のアルミノ珪酸塩ガラス。

(2) 第1頁第7行「で示す」を「に換算」と訂正する。

(3) 第1頁7行「となり」の次に「通常の珪酸塩では」を挿入する。

(1)

(4) 第1頁8行「発明の目的」を「発明の目的」と訂正する。

(5) 第1頁下から4行「粘度」を「粘弾性」と訂正する。

(6) 第1頁下から4行「55」を「50」と訂正する。

(7) 第1頁5行、6行、7行、8行、9行及び10行「55」、「50」を「50」、「50」とそれぞれ訂正する。

(8) 第1頁7行「すなわち(0.5/1～0.5/1)：1」を削除する。

(9) 第1頁7行「粘度」の次に「通常の珪酸塩では」を挿入する。

(10) 第1頁7行「発明の目的」を「発明の目的」と訂正する。

(11) 第1頁7行「 Al_2O_3 …… モル％である」を「 Al_2O_3 は SiO_2 45～55モル％に対し1～20モル％である」と訂正する。

(12) 第1頁下から4行「粘度」を「粘弾性」と訂正する。

(2)

(13) 第7頁終行「CaO、MgO」を「SiO₂」と訂

正する。

(14) 第7頁終行「18」を「18」と訂正する。

(15) 第8頁1行～4行を次の通り訂正する。

「18」の値は次の通りである。

RO(CaO : MgO = 1 : 1) : Al₂O₃ はそれぞ

れぞれ、それぞれの場合である。

SiO ₂ (%)	CaO (%)	Tg °C	Td °C	α %/°C
60	—	775	807	5.3
55	5	747	774	5.4
50	10	730	764	5.5

(16) 第8頁1行「18」、「18」をそれぞれ

「18」、「18」と訂正する。

(17) 第9頁2行、3行、4行、5行、6行、7行、8行、9行

及び終行「18」、「18」をそれぞれ「18」

「18」と訂正する。

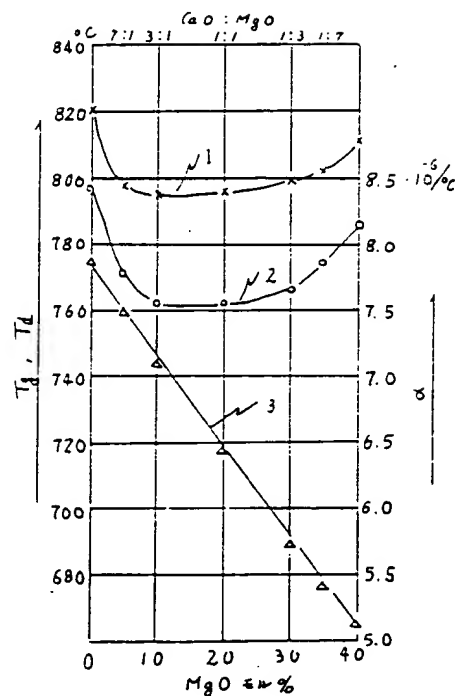
(18) 第10頁1行「18」を「18」と訂正する。

(19) 第10頁2行以下に次の文を挿入する。

(3)

(4)

★ 1 図



Your Ref.: Case 700 X-607

cited reference A.

(Extractive translation)

Patent Laid-Open Gazette

Patent Laid-Open No. Sho 56-54252

Patent Laid-Open Date: May 14, 1981

Patent Application No. Sho 54-129129

Patent Application Date: October 5, 1979

Inventor: Yashushi Hasegawa

Applicant: President of National Institute for Researches in
Inorganic Materials of Science and Technology Agency

Title of the Invention: Aluminosilicate grass

The Claims:

1. An aluminosilicate glass belonging to a class represented by the general formula $RO-Al_2O_3-SiO_2$ wherein R represents an alkaline earthmetal such as Ca, Mg or the like, having a basic composition consisting of 45-65 mole % of SiO_2 , 5-20 mole % of Al_2O_3 and 20-45 mole % of alkaline earth metal oxide, wherein a mole ratio of $RO:(Al_2O_3+SiO_2)$ is from 45:55 to 30:70; RO consists of CaO and MgO; a mole ratio of CaO:MgO is from 3:1 to 3:21; and a mole ratio of $Al_2O_3:SiO_2$ is from 5:50 to 20:50.

2. An aluminosilicate glass according to Claim 1, a part of SiO_2 is substituted with ZnO or TiO_2 or a mixture thereof.

Column (3), line 17 - column (4), line 13

The first object of the present invention is to provide aluminosilicate glass having a low fusing temperature of $1400^{\circ}C$ - $1470^{\circ}C$, without using B_2O_3 which is expensive and a source of environmental pollution. The second object is to

provide aluminosilicate glass which is easily fusible, and low in a glass transition temperature and a linear expansion deformation temperature. The third object is to provide aluminosilicate glass which is readily prepared, does not become an environmental pollution source, and is inexpensive.

As a result of research in achieving the above objects, the present inventor found that where a ratio of RO, Al_2O_3 and SiO_2 in raw material is specified, and CaO and MgO as RO are used together and in a specific ratio, aluminosilicate glass can be obtained in which the glass transition temperature and linear expansion deformation temperature are significantly lowered and which is fused at the temperature of 1400 - 1470 °C for 2-3 hours.

Column (5), line 15 - column (6), line 3

Fig. 1 shows the measurement results of an average linear expansion coefficient " α ", a glass transition temperature " t_g ", and a linear expansion deformation temperature " t_d " of RO- Al_2O_3 - SiO_2 type glass in which RO is CaO or MgO or a mixture of CaO and MgO with a mole ratio of CaO:MgO being changed. The basic composition of glass as shown in Fig. 1 is 40 mole % of RO, 10 mole % of Al_2O_3 and 50 mole % of SiO_2 , and the mole ratio of CaO:MgO is 10:0, 7:1, 1:3, 1:1, 1:3, 1:7, or 0:10. (See Fig. 1 in reference A.)

Column (6), line 11-19

According to qualitative observation on fusion of those glasses, it was found that glass prepared by adding CaO and MgO together was more readily fused than glass to which either CaO or MgO was added.

The phenomenon of lowering t_g and t_d due to the addition of CaO and MgO was recognized in the range that RO was of 20-45 mole %; Al_2O_3 , of 5-20 mole %; and SiO_2 , of 45-65 mole %. A range in which the effect of adding CaO and MgO is exerted is changed in dependence upon the composition of glass.